

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-079279

(43)Date of publication of application : 24.03.1989

(51)Int.Cl.

C09D 11/02

C09C 1/56

C09C 1/56

C09D 11/02

C09D 17/00

(21)Application number : 62-236213

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU  
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1987

(72)Inventor : IZUMIBAYASHI MASUJI  
KAWAMURA KIYOSHI  
TANIMORI SHIGERU  
ARITA YOSHIHIRO  
SANO SADANORI

(54) CARBON BLACK DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carbon black dispersion being in a state of a uniform fine dispersion, excellent in storage stability, capable of being easily dispersed in an ink or a paint and excellent in performances, by dispersing carbon black treated with a polyamine in water or an organic solvent.

CONSTITUTION: A carbon black dispersion is formed by dispersing carbon black treated with at least either a polyamine or a modified polyamine in water and/or an organic solvent. Said polyamine used is a polymer having an MW  $\geq 200$ , preferably,  $\geq 300$  and has a polyalkylenepolyamine moiety, and it is a homopolymer, copolymer, block polymer or graft polymer obtained by polymerizing an aziridine compound by ring-opening. Especially, polyethyleneimine is desirable because of its inexpensiveness and industrial availability. Said modified polyamine means a product derived from a polyamine and especially one in which the polyamine is polyethyleneimine is desirable.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-79279

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>C 09 D 11/02  
C 09 C 1/56

識別記号

1 0 3  
CMD  
P B J

庁内整理番号

A-8319-4J ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月24日

⑭ 発明の名称 カarbonブラック分散液

⑯ 特 願 昭62-236213

⑰ 出 願 昭62(1987)9月22日

⑱ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 川 村 清 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 谷 森 滋 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 発 明 者 有 田 義 広 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉒ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

カarbonブラック分散液

## 2. 特許請求の範囲

1. ポリアミン及び/又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたカarbonブラックを水及び/又は有機溶媒に分散してなるカarbonブラック分散液。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はカarbonブラックが均一に微分散してなり、水性又は油性のインキとして、或いはインキや塗料を製造する際に用いられる顔料ペースト(トナー)として利用できるカarbonブラック分散液に関するものである。

## (従来の技術)

カarbonブラック(以下CBと記す)は黒色着色剤としてインキや塗料の分野に於て広く利用されているが、インキや塗料中にCBを均一に微分散する為には、一般に、ロールミルやボールミル

などの練合分散機器を使用し、多大のエネルギーを消費してCBのストラクチャーや2次凝集をほぐす必要がある。更に分散を助け、塗料やインキとして保存中の沈降や凝集を防ぐために界面活性剤や水溶性ポリマー等の分散剤を使用するのが普通であるが、この方法を採用しても分散性は充分満足できるものではなく、しかも用いた分散剤がインキや塗料の性能を低下させる欠点を有するものである。

以上の欠点を克服するためにはCBの表面を改質して、分散性を良くする必要があり、そのためのいくつかの方法が知られている。例えば、CBの存在下でスチレン等のビニル単量体を重合してグラフト化する方法があるが、この方法もグラフト化率が低い等の理由でCBの分散性を充分改良するまでには到っていないものである。

上述の如きCBを水や有機溶媒に分散したCB分散液及びそれから得られるインキや塗料は製造に多大のエネルギーを要したり、CBの分散や塗料、インキとしての性能が不充分であったりする

欠点を有していた。

(本発明が改良しようとする問題点)

本発明の目的は、CBが均一に微分散し、保存安定性に優れ、インキや塗料への分散が容易で且つ性能上においても充分満足しうるCB分散液を開発することにある。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明者らは、ポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたCBが水や有機溶媒との親和性に富み、これら媒体に優れた分散性を有しているので、極めて容易にCB分散液を得ることが出来、これをインキ或いはインキや塗料の製造に際して用いられる顔料ペースト(トナー)として利用すると保存安定性や性能の優れたインキや塗料が得られることを見出し本発明に到達したものである。

即ち、本発明はポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたCBを水及び／又は有機溶媒に分散してなるCB分散液に関するものである。

薬的にも入手しやすく好適である。

ポリアミンの変性物とは、これらポリアミンから誘導される変性物のことであり、例えばポリアミンとエピハロヒドリンとの反応物、ポリアミンと $\alpha$ -オレフィンオキシドとの反応物、ポリアミンと脂肪族あるいは芳香族カルボン酸またはその無水物との反応物である部分あるいは全アミド化ポリアミン、ポリアミンとアルキルハライドとの反応物である部分あるいは全4級化ポリアミン、ポリアミンとアルキレンオキシドとの反応物等であり、中でも前記と同じ理由でポリアミンがポリエチレンイミンであるものが好適である。

本発明におけるCBとしてはコンタクト法、ファーネス法、サーマル法等、通常公知の方法によって製造されたCBが使用出来るが、その表面に官能基としてカルボキシル基や水酸基及び／又はキノン基を含有するCBを使用するとポリアミン及び／又はその変性物との親和性がすぐれているため、分散性にすぐれた処理されたCBが得られるので好ましい。

本発明に用いられるポリアミンとは分子量200以上好ましくは300以上でポリアルキレンポリアミン部分を有するポリマーであり、アジリジン化合物を開環重合して得られるホモポリマー、コポリマー、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーである。例えば、

① エチレンイミン、プロピレンイミンをそれぞれ単独重合して得られるポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、

② それらアジリジン化合物を共重合して得られるコポリマー、

③ 脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸とジエチレントリアミンとの重縮合反応物であるポリアミドポリアミンおよび更にアジリジン化合物をグラフト重合したポリアミドポリアミン、

④ ポリアルキレンオキシドとエピハロヒドリンとの反応物であるハロヒドリン末端ポリアルキレンオキシドにアジリジン化合物を付加重合して得られるブロックポリマー、等であり、中でもポリエチレンイミンが安価で工

本発明に於て表面処理されたCBを製造する方法としては、例えば

(1) CBとポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の一種又は二種以上(以下、該ポリマーという)とを0~300℃、好ましくは20~250℃の温度条件下で攪拌混合して表面処理する方法、

(2) 適当な溶媒中でCBと該ポリマーとを、0~300℃、好ましくは20~250℃の温度条件下で攪拌混合し、溶媒を適当な方法で除去、乾燥する方法、等があげられる。

CBを該ポリマーで処理する際の温度は前記の条件下で行うが300℃以上の場合には、該ポリマーの変質等がおこり好ましくない。

またCBを該ポリマーで処理するに際して、その比率は制限ないが、CBの表面処理に均一性を与え、CBと該ポリマーとを強固に結合させ、得られた表面処理されたCBの分散性を高めるためにCB/該ポリマーの重量比率を100/1~1000とするのが好ましく、より好ましくは

100/5 ~ 500 の範囲である。

また、CBを該ポリマーで処理するに際しては必要により抗酸化剤、熱安定剤、界面活性剤、潤滑剤、該ポリマー以外のポリマー成分を併用してもよいし、CBと該ポリマーとの反応後、抗酸化剤、熱安定剤等を適時加えることも出来る。

本発明において、該ポリマーによるCBの処理を、前記(2)の方法、即ち、CBと該ポリマーを水及び／又は有機溶媒の存在下で攪拌混合した場合は、本発明のCB分散液を直接得ることができ、一方、CBの処理を前記(1)の方法、即ち、CBと該ポリマーのみを攪拌混合して行った場合は、処理されたCBを水及び／又は有機溶媒に分散することによりCB分散液を得ることができる。処理されたCBを分散するに当っては、通常CBを媒体に分散させる為に行なわれるローラミル、ボールミル等の練合機を用いて高剪断力下に練合する方法を用いる必要はなく常温或いは加温下、表面処理されたCBと水及び／又は有機溶媒とを、例えばプロペラ羽根や櫛型羽根を具備する攪拌機

散安定性の良い着色力に優れたインキとして、該CB分散液をそのまま或いは適宜必要な成分を追加して使用することが出来る。更に本発明のCB分散液はインキ、塗料、プラスチック等の調色用顔料ペースト(黒色トナー)として使用することができ、インキ、塗料、プラスチックに対して容易に分散させることができ、しかもそれらの性能を低下させることがない。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。尚、例中の部は重量部を、%は重量%をそれぞれ示す。

#### 参考例1~5

表1に示すCBとポリアミン或いはその変性物をラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて第1表に示す温度、時間条件下に100 rpmで混練反応し、冷却後粉碎して表面処理された~~カ~~<sup>CB</sup>分散液(1)~(5)を得た。

により攪拌するだけで~~カ~~<sup>CB</sup>分散液を得ることができる。

本発明のCB分散液は、そのままインキとして、或いは顔料ペースト(トナー)として使用できるものであるが、必要であれば各用途で公知の各種添加剤を使用することも出来る。

#### (発明の効果)

本発明の~~カ~~<sup>CB</sup>分散液は、ポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたCBを含有する。ポリアミン或いはその変性物はCBの表面を極めて効率よく処理して改質することが可能であり、得られる処理されたCBは、水や各種の有機溶媒への分散性に優れたものであるために、本発明のCB分散液はCBが均一にミクロ分散しており、更に各種の樹脂との相溶性にも優れたものであるために、それらとの混和も極めて容易に行い得るものである。従って、本発明のCB分散液は、着色剤として各種の用途に使用することができ、例えば、水性又は油性の筆記用、情報記録用、或いは印刷用の分

#### 比較参考例1

公知のCB表面処理法であるビニルモノマーのCBへのグラフト化を行った。ジメチルアミノエチルメタクリレート10部及びヒドロキシエチルアクリレート10部とCB MA-600 10部を窒素ガス気流下、140℃で5時間加熱した後、冷却し、n-ヘキサン中に再沈澱して、比較用の表面処理された~~カ~~<sup>CB</sup>分散液(1)を得た。

表 1

参考例	表面処理された 底	底	ポリアミン或はその変性物(B)	A/B 重量比	処理温度 -時間
1	(1)	MA-600 (三菱化成工業(株) 製)	ポリエチレンジアミン(日本触媒 化学工業(株)製) SP-300 分子重約3万	1/1	150℃ -20分
2	(2)	,	ポリエチレンジアミン・エポクロ ムヒドリン変性物(分子重約1 万、陽イオン性電基5.2ミリモ ル/g)	1/1	150℃ -10分
3	(3)	,	エポキシ <sup>⑧</sup> SP-300/エポクロ キシド付加物(電基1モル当り エポキシ基2モル付加)	2/1	150℃ -30分
4	(4)	MA-100R (三菱化成工業(株) 製)	エポキシ <sup>⑧</sup> SP-012(分子重 1200)/4-オクティンオキシド (ダイセル化学製AOE-X24) =3/1(重量比)付加物	1/15	180℃ -10分
5	(5)	,	エポキシ <sup>⑧</sup> SP-012/AOE-X24 /ブタリルミド/エポクロキシド =3/1/25/35(重量比) 付加物	1/1	150℃ -30分

表 1

C B 分散液	粒 径 $\mu\text{m}$
(I)	0.04
(II)	0.05
(III)	0.06
(IV)	0.04
(V)	0.05
比較用(I)	1.2
未処理 C B	5.0

## 実施例 2

実施例 1 で得られた C B 分散液(I)～(V)及び比較用 C B 分散液(I)を顔料ペーストとして用い市販の塗料用アクリルエマルションである。アクリセツト EP-76 (日本触媒化学工業(株)製)に添加し、プロペラ羽根付き攪拌機で攪拌して PWC = 5% の黒色エナメルを調製した。エナメルを 1 ケ月放置した後の顔料の分散状態を観察した。結果を表 2 に示す。未処理の C B についても同様の方法

## 実施例 1

参考例 1 ～ 5 で得られた表面処理された C B (I)～(5)及び比較参考例 1 で得られた比較用の表面処理された C B (I)の各々を分散液中 C B の含有量が 30% となる量で水/イソプロパノール = 2/1 の混合溶媒に加え、プロペラ羽根付き攪拌機で攪拌することにより C B 分散液(I)～(V)及び比較用の C B 分散液(I)を得た。各分散液中の C B の粒径を遠心沈降法によって測定した。測定時の C B 濃度は光線透過率が最適の範囲となるように水/イソプロパノール = 2/1 の混合溶媒で調製した。測定値を未処理の C B の粒径と共に表 1 に示す。

でエナメルの作成を試みたが、C B の凝集がほぐれず C B の均一に分散したエナメルが得られなかった。

表 2

C B 分散液	顔料の分散状態
(I)	顔料の分離なし
(II)	同上
(III)	ごくわずかに顔料の分離あり
(IV)	顔料の分離なし
(V)	顔料の分離なし
比較用(I)	顔料の分離あり

## 実施例 3

参考例 1, 2 及び 4 で得られた表面処理された C B (1), (2) 及び (4) を用いて表 3 に示した配合で C B 分散液を調製しインキとしての評価を行なった。又、比較の為に公知の方法で作成した顔料ペーストを使用したインキも調製し、得られた C B 分散液(インキ)をサインペンに充填して筆記性

の試験を行なった。

表 3

分散液組成					筆記性	
表面処理 されたCB	エチレン グリコール	バインダー	防腐剤	水	充填直後	キャップ をして6 ヶ月保存後
(1) 3 5	5部	0部	0.1部	59.9部	○	○
(2) 3 5	5	0	0.1	59.9	○	○△
(3) 2 5	5	0	0.1	69.9	○	○△
(4) 4 0	5	0	0.1	54.9	○	○
(5) 3 5	5	0	0.1	59.9	○	○
比較用(1) 4 0	5	0	0.1	54.9	×	×
公知の顔 料ペース ト(注1) 3 5	5	アクリルエ マルション (注2) 3 0	0.1	29.9	×	×

(注1) MA-100R 50部、ノニポール 100部 15部、  
水 35部を混合し、ローラミルで練合した。

(注2) アクリセツト269E(日本触媒化学工業(株)製  
アクリルエマルション、不揮発分37%)

(注3) 3000字筆記した時の筆跡のカスレの有無を判定した。

○…カスレなし  
△…カスレやや発生  
×…カスレ多く筆記不能

第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 D 11/02  
17/00

識別記号

P T F  
P U J

庁内整理番号

8416-4 J  
8416-4 J

⑦発 明 者 佐 野

禎 則

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会  
社中央研究所内